

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026851

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.CI.

C09K 11/06
H05B 33/14
// C08L 33/00
C08L 39/04
C08L 65/00

(21)Application number : 10-200215

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.07.1998

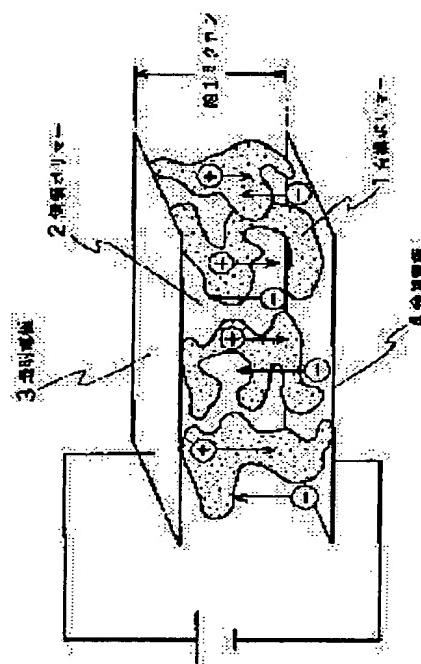
(72)Inventor : YOSHIMURA MOTOMU

(54) LUMINESCENT ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an EL material being pinhole-free, having luminescent characteristics uniform over the luminous surface, the capability of a high-efficiency emission and a high-luminance emission, and retaining an emission life time stably for a long term.

SOLUTION: There is provided a luminous organic/inorganic composite material comprising an organic polymer 1 and an inorganic polymer 2, wherein the organic polymer 1 is contained in the pores of the porous inorganic polymer 2, the organic polymer 1 has the capacity of transporting positive charges or of transporting negative charges, the inorganic polymer 2 has the capacity of transporting negative charges or of transporting positive charges and having a thickness of 0.5–1.5 μ m.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26851

(P2000-26851A)

(43)公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 09 K 11/06	6 8 0	C 09 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
H 05 B 33/14		H 05 B 33/14	A 4 J 0 0 2
// C 08 L 33/00		C 08 L 33/00	Z
39/04		39/04	

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-200215

(22)出願日 平成10年7月15日 (1998.7.15)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 吉村 求

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

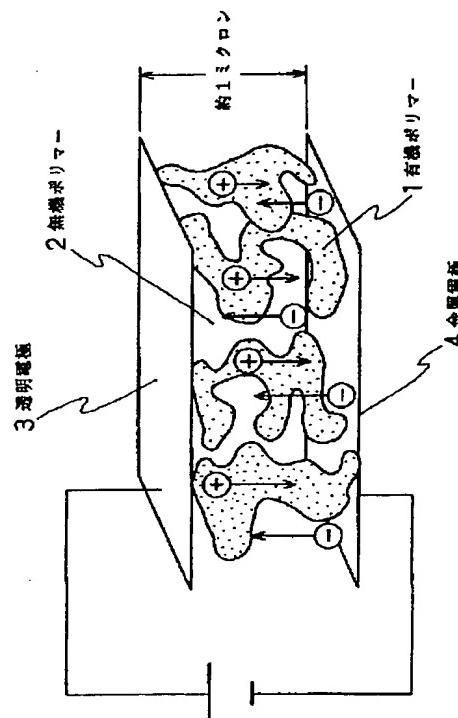
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光型有機・無機複合材料およびその製造法

(57)【要約】

【課題】 ピンホールが無く発光特性が発光面内で均一で、高効率発光、高輝度発光が可能で、かつ、発光寿命が安定に長期間保たれるEL材料を提供する。

【解決手段】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能または負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能または正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有する発光型有機・無機複合材料を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項 2】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項 3】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項 4】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項 5】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項 6】 有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料。

【請求項 7】 正電荷輸送剤として、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(α -ナフチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン: 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル)、Cz-TPD (4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-1, 1'-ビフェニル)、PTCDA (3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリック ジアンハイドライド)、CuPc (銅フタロシアニン)、ZnTPP (亜鉛(I) 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン)、PO-TPD (4, 4'-ビス(10-フェノキ

サジニル)ビフェニル)、PT-TPD (4, 4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル)、DPBI (4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニレン)-1, 1'-ビフェニル)、DTVBI (4, 4'-(2, 2-ジ-パラメチルフェニルビニレン)-1, 1'-ビフェニル)、m-MT DATA (4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、HDRZ (4-ビフェニルアミノフェニル-ビフェニルヒドrazン)、Ru (II) 錫体 (ルテニウム(I) 錫体) の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項 2、4 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 8】 負電荷輸送剤として、A1Q₃ (トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム)、BeQ₂ (ビス(8-ヒドロキシキノリノ)ベリリウム)、Zn(BOZ)₂ (亜鉛-ビス-ベンゾキサゾール)、Zn(BTZ)₂ (亜鉛-ビス-ベンゾチアゾール)、Eu(DBM)₃ (Phen) (トリス(1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオノ) (モノフェナントロリン)ユーロビウム(III))、Butyl-PBD (2-ビフェニル-5-(パラ-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)、TAZ (1-フェニル-2-ビフェニル-5-パラ-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-トリアゾール) の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項 2、4 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 9】 萤光発光性化合物あるいは分子を、ドーパントとして、有機ポリマー部及び無機ポリマー部の少なくとも一方に含むことを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 10】 萤光発光性化合物あるいは分子が発光性色素であることを特長とする請求項 9 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 11】 発光性色素がクマリン 540、DCM 1、DCM 2、ルブレン、キナクリドン誘導体の内の少なくとも一つであることを特長とする請求項 10 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 12】 有機ポリマーが導電性ポリマーであることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 13】 導電性ポリマーとして、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの内の少なくとも一つの導電性ポリマーを用いることを特長とする請求項 12 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 14】 有機ポリマーがアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 15】 アクリレート系ポリマーが、ポリメタ

アクリレート、ポリアルキルメタアクリレート、ポリヒドロキシメタアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートの内の少なくとも一つのアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項 14 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 16】 無機ポリマーが金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 17】 金属アルコキシドが、アルコキシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の少なくとも一つの金属アルコキシドであることを特長とする請求項 16 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 18】 有機ポリマーと無機ポリマーとして、それぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させた有機ポリマーと無機ポリマーとを用いることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 19】 無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 20】 有機ポリマーと無機ポリマーとがナノメートルのオーダーで構造制御されることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 21】 一方の面が透明電極に接し、他方の面に金属電極が施されている請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 22】 透明電極が、仕事関数が大きな酸化インジウム錫 (ITO)、酸化錫 (SnO₂)、酸化インジウム (InO_x) の内から形成されていることを特長とする請求項 21 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 23】 金属電極が、仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金の内の少なくとも一つから形成されていることを特長とする請求項 21 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 24】 透明電極と金属電極の双方が直接蒸着により形成されている請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 25】 透明電極を施したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、金属電極が直接蒸着により施されている請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 26】 透明電極をアノード電極（陰極）とし、金属電極をカソード電極（陽極）とし、電界を印加

することにより発光することを特長とする請求項 21、24 または 25 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 27】 透明電極をアノード電極（陰極）とし、金属電極をカソード電極（陽極）とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金属電極側を絶縁物で覆った後に、材料端面を封止樹脂で封止し、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項 21、24、25 または 26 記載の発光型有機・無機複合材料。

10 【請求項 28】 金属電極を覆う絶縁物がプラスチック絶縁物であり、封止樹脂がエポキシ樹脂であることを特長とする請求項 27 記載の発光型有機・無機複合材料。

【請求項 29】 有機ポリマーと無機ポリマーの前駆体を混合し同時にポリマー化させることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料の製造法。

【請求項 30】 無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の発光型有機・無機複合材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、情報表示、平面光源及びレーザー発振素子等に用いられる、電圧を印加することによりエレクトロルミネッセンスを発する、電界駆動型発光材料である発光型有機・無機複合材料およびその製造法に関する。具体的な応用例は、面発光体、レーザー、バックライト、携帯電話、文字ディスプレイ、画像ディスプレイ、モニター画面、壁掛けテレビ、大画面情報表示板、標識板、誘導灯、腕時計、電卓、タッチパネル、光通信用光源、カーナビ、車のインパネ、車両行き先表示、車内案内、車内広告、夜間広告板、各種家電品の情報表示パネル、ルームライト、イメージライト、各種計測機器の情報表示パネル、アーティスティックライト、夜間安全服・帽子、機内誘導灯・誘導表示・通路表示、各種医療機器情報表示パネル、フロア一案内表示板、暗所微弱照明器具、室内インテリア照明装置、ショーケース用照明器具、ショーケース表示板、夜間店舗名表示板、夜間用発光型看板、自動車車体用夜間標識板、自動二輪車用夜間標識板、自転車用夜間標識板等やレーザー発振材料等である。

【0002】

【従来の技術】 従来の EL (エレクトロルミネンス) 効果を用いた材料は、無機材料から成る物と有機材料から成る物とに区別されていた。

【0003】 無機材料では、硫化亜鉛 (ZnS) 等が代表的な材料である (参照文献: 田中、照明学会誌、78 卷、12 号 (1994) p. 651 等)。この様な無機材料系では、EL 効果が効率よく出され、赤、青及び緑

色の3原色が効率よく発光し、実用化も進んでいる。しかしながら、前記無機材料の場合、1ミクロン厚で100ボルト以上の電圧（電界強度100万ボルト/cm以上）が必要であり、実用化を推進する際のネックになっている。

【0004】この様な欠点を除くために、有機材料でのEL材料が開発されてきた（参照文献：分子機能材料と素子開発（1994）p. 568（株）エヌ・ティー・エス等）。特に、1987年コダック社のTang等が、多層構造型の高効率なEL材料系を開発して以来、一層、注目を浴びてきた（参照文献：Tang他、App. Phys. Lett., 51 (12), 913 (1987)）。そして、有機EL素子の優れたホール輸送材料として作用する4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)と4, 4'-ビス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)ビフェニルとからのダブルホール輸送層と、トリ(8-キノリノラト)アルミニウムからの発光層からなるEL素子が高い発光効率と意味のある耐久性を示すことが発表されている（参照文献：ヤシヒコ シロタ他、App. Phys. Lett., 65 (7), 15 (1994)）。また、ホール輸送性のトリフェニルアミンを側鎖に有するN-置換ポリメタクリルアミドを合成し、積層型有機EL素子のホール輸送層として使用し、陽極にインジウムースズ酸化物(ITO)、陰極にマグネシウム-銀(10:1)、発光層に電子輸送性のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体(A1q₃)を使用した二層型素子から10Vで6000cd/m²の高輝度が得られ、このポリマーが高いホール輸送性を有し、有機EL素子のホール輸送層として有効であることが示されている（高分子論文集, Vol. 52, No. 4, pp. 216-220 (1995)）。

【0005】有機材料での電界発光の基本原理は、図5に示すように、仕事関数の大きなITO透明電極より正電荷のホールが注入され、正電荷輸送剤中を対電極に向かって移動する。一方、アルミ電極等の仕事関数の小さな金属電極より負電荷エレクトロンが注入され、負電荷輸送剤中を対電極に向かって移動する。なお、図5中の3は透明電極、4は金属電極、10是有機電界発光材料、aは励起分子からの発光、bはエキシトンである。これらの正電荷と負電荷とが再結合し、電子-正孔対エキシトンが生成する。このエキシトンのエネルギーが発光性有機分子を一重項状態に励起し、この励起分子から発光が起こる。なお、発光性有機分子は電荷輸送剤そのもの自身が役割を担う場合と、ドーパントである蛍光発光性化合物あるいは分子が役割を担う場合がある。電荷輸送剤の発光波長が望む波長と一致している場合には、ドーパントとして蛍光発光性化合物あるいは分子を添加しない。しかしながら、他の波長の発光を望む場合

には、望む波長に発光波長を持つ蛍光発光性化合物あるいは分子をドーパントとして添加する。ドーパントの濃度は数%程度までが望ましい。従来の有機EL材料は、図6に示すように、有機EL材料層自身の厚みは、ほぼ100nmに作製されている。なお、図6中の3は透明電極、4は金属電極、11は正電荷輸送層、12は負電荷輸送層である。この様な100nm厚程度の有機材料系では、図6に示される透明電極と金属電極との間に10ボルト以下の低電圧を架けるだけでよい。しかしながら、電界強度は100万ボルト/cmと、無機材料系と同程度の大きさとなる。これは、図6に示すように、薄膜化が可能なために、10ボルト以下の直流電圧駆動が可能となるためであり、実用化研究が進められて来ている。従来法の有機EL材料では、超薄膜であるために、注入された正負の両電荷が再結合する前に、対向電極に到達する確率が高い。また、再結合を起こしても、電極が極近傍にあるために、電極でエキシトンが活性させられて、発光性分子の励起効率が劣る。

【0006】この様に、従来の有機EL材料では、発光輝度、発光効率とともに、材料の劣化が大きな欠点になっている。また、従来の有機EL材料は、超高真空中で薄膜を形成しなければならないこと、透明電極基板、例えばITOガラスの電極部が極めて清浄に保たれなくてはならない必要があるために、作製プロセスを複雑にするのみならず、大面積化が困難である。また、特に薄膜であるため、ピンホールができやすく、電極間の短絡・導通が起こり、ブラックポイントが発生し面内発光特性の均一度が劣化すると共に、電界発光素子としての寿命を短くしている。薄膜であるために、機械強度が弱い。また、薄膜であるために発光性分子数が少なく、高輝度発光をさせるには、印加電圧を高くし、発光性分子がほとんど全て励起状態にされる必要がある。発光性分子は電荷輸送剤自身の場合と蛍光性化合物あるいは分子のドーパントの場合とがある。これは、望む発光波長による。例えば、材料全てが発光性分子から成っているとしても、分子の数は0.2~0.3個/nm³程度である。この様に発光性分子の数に余裕のない状態での発光では、高輝度発光を達成するには、高電圧印加が必要になる。発光性分子が高電圧印加されるために発光特性が劣化し、長時間持続しての高輝度発光は困難である。さらには、発光輝度が安定に大きく稼げないのでレーザ発振も困難である。また、ITOガラス基板を用いるので、重量が重くなる。有機材料だけのため、電界印加発光時の発熱を発散できにくいために、発熱による寿命劣化が起りやすい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来のEL材料では、上述したように、無機材料ではEL特性は安定に得られるが、駆動印加電圧が100Vから200Vと高い。この場合、電界強度は100万~200万V/cmであ

る。発光体は印加電界強度に応じた割合で励起され、そこから発光して基底状態に戻る。無機材料のEL材料は表示パネルとして、一部、実用化されている。しかしながら、高い駆動電圧と発光効率の低さが欠点となっている。発光効率は、最高駆動条件でも、せいぜい4~5 l m/W (ルーメンス/ワット) である。一般には1 l m/w 程度である。特に、青色発光材料の発光効率は1 l m/w にも満たない。なお、LEDでは10 l m/w 以上が得られている。

【0008】この様な、高い駆動電圧を解決するためには、有機EL材料が開発され、その結果、10V以下の印加電圧で駆動するようになった。しかし、超薄膜(100ナノメートル程度)であるために、印加電界強度はやはり100万V/cmと無機材料と同程度に高い。また、発光輝度、寿命に問題を持っている。特に、変換効率は、駆動動作寿命が数千時間以上の実用化に求められる条件では、ほとんどが数1 m/w にも及ばない。超薄膜であるため発光に関与する分子の数が少なく、発光輝度の向上には高電圧の印加が必要である。高電圧印加は材料自身を劣化させるために、材料の発光寿命に大きく影響しているものと考えられる。また、有機材料では発光メカニズムが無機材料系と異なっている。有機材料系では、注入された正電荷と負電荷が材料中に再結合しエキシトンを形成する。そのエネルギーで発光性分子を励起し、励起された分子が発光を伴って基底状態に戻る。そのため、有機材料系では、正電荷と負電荷が材料中に効率よく注入され、それぞれの電荷がトラップされ消滅することなく、対電荷と効率よく再結合し生成したエネルギーを発光性分子に与える必要がある。しかしながら、従来法の有機EL材料では、超薄膜であるために、注入された正負の両電荷が再結合する前に、対向電極に到達する確率が高い。また、再結合を起こしても、電極が極近傍にあるために、電極でエキシトンが失活させられて、発光性分子の励起効率が劣る。

【0009】また、従来の有機EL材料は超薄膜のためにピンホールができやすく、材料の短絡・導通が起こり、発光輝度が面内で均一で無くなる。また、ピンホールは材料の駆動寿命を短くする。また、この様な従来の超薄膜有機EL材料は、真空蒸着法で作製されるために、作製プロセスが複雑になり、材料の大面積化が困難になる。

【0010】以上のように、有機電界発光材料(有機EL材料)では、発光効率、発光輝度の面内均一性、駆動寿命、大面積化に大きな問題を抱えている。

【0011】本発明では、有機ポリマーと無機ポリマーとから成る複合材料をホスト材料に用いて、上述した従来の有機電界発光材料(有機EL材料)での、発光効率、発光輝度の面内均一性、駆動寿命、大面積化等の欠点を解決しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、これらの欠点を解決するためになされたものであり、請求項1にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0013】請求項2にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0014】請求項3にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0015】請求項4にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0016】請求項5にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0017】請求項6にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料である。

【0018】請求項7にかかる発明は、正電荷輸送剤として、TPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)、 α -NPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(α -ナフチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(α -naphthyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine) : 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミ

ノ] ピフェニル (4, 4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl))、Cz-TPD (4, 4' -ビス(9-カルバゾリル)-1, 1' -ビフェニル (4, 4'-Bis(9-carbazolyl)-1, 1' -biphenyl))、PTCDA (3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド (3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride))、CuPc (銅フタロシアニン (Copperphtarocyanine))、ZnTPP (亜鉛(I) 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン (Zinc(II)5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin))、PO-TPD (4, 4' -ビス(10-フェノキサジニル) ピフェニル (4, 4'-Bis(10-phenoxazinyl)biphenyl))、PT-TPD (4, 4' -ビス(10-フェノチアジニル) ピフェニル (4, 4'-Bis(10-phenothiazinyl)biphenyl))、DPBI (4, 4' -(2, 2-ジフェニルビニレン)-1, 1' -ビフェニル (4, 4' -(2, 2-diphenylvinylene)-1, 1' -biphenyl))、DTVB1 (4, 4' -(2, 2-ジパラメチルフェニルビニレン)-1, 1' -ビフェニル (4, 4' -(2, 2-di-paramethylphenylvinylene)-1, 1' -biphenyl))、m-MT DATA (4, 4', 4'' -トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン (4, 4', 4'' -tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine))、HDRZ (4-ビフェニルアミノフェニル-ビフェニルヒドラゾン (4-biphenylaminophenyl-biphenylhydrazone))、Ru(II) 錯体 (ルテニウム(II) 錯体) の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0019】請求項8にかかる発明は、負電荷輸送剤として、AlQ₃ (トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム (tris(8-hydroxy-quinolino)aluminum))、BeQ₂ (ビス(8-ヒドロキシキノリノ)ベリリウム (bis(8-hydroxy-quinolino)beryllium))、Zn(BOZ)₂ (亜鉛-ビス-ベンゾキサゾール (Zinc-bis-benzoxazole))、Zn(BTZ)₂ (亜鉛-ビス-ベンゾチアゾール (Zinc-bis-benzothiazole))、Eu(DBM)₃ (Phen) (トリス(1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオノ) (モノフェナントロリン) ヨーロピウム (III) (tris(1, 3-diphenyl-1, 3-propanediono)(monophenanthroline)Eu(III)))、Butyl-PBD (2-ビフェニル-5-(パラ-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (2-biphenyl-5-(para-tert-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole))、TAZ (1-フェニル-2-ビフェニル-5-パラ-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-トリアゾール (1-phenyl-2-biphenyl-5-para-tert-butylphenyl-1, 3, 4-triazole)) の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

- 10 【0020】請求項9にかかる発明は、蛍光発光性化合物あるいは分子を、ドーパントとして、有機ポリマー部及び無機ポリマー部の少なくとも一方に含むことを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0021】請求項10にかかる発明は、蛍光発光性化合物あるいは分子が発光性色素であることを特長とする請求項9記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0022】請求項11にかかる発明は、発光性色素が10 クマリン540、DCM1、DCM2、ルブレン、キナクリドン誘導体の内の少なくとも一つであることを特長とする請求項10記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0023】請求項12にかかる発明は、有機ポリマーが導電性ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0024】請求項13にかかる発明は、導電性ポリマーとして、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの内の少なくとも一つの導電性ポリマーを用いることを特長とする請求項12記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0025】請求項14にかかる発明は、有機ポリマーがアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0026】請求項15にかかる発明は、アクリレート系ポリマーが、ポリメタアクリレート、ポリアルキルメタアクリレート、ポリヒドロキシメタアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートの内の少なくとも一つのアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項14記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0027】請求項16にかかる発明は、無機ポリマーが金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0028】請求項17にかかる発明は、金属アルコキシドが、アルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の少なくとも一つの金属アルコキシドであることを特長とする請求項16記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0029】請求項18にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとして、それぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させた有機ポリマーと無機ポリマーとを用いることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。
- 【0030】請求項19にかかる発明は、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる

方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0031】請求項20にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーとがナノメートルのオーダーで構造制御されることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0032】請求項21にかかる発明は、一方の面が透明電極に接し、他方の面に金属電極が施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0033】請求項22にかかる発明は、透明電極が、仕事関数が大きな酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫(SnO₂)、酸化インジウム(InO_x)の内から形成されていることを特長とする請求項21記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0034】請求項23にかかる発明は、金属電極が、仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金の内の少なくとも一つから形成されていることを特長とする請求項21記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0035】請求項24にかかる発明は、透明電極と金属電極の双方が直接蒸着により形成されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0036】請求項25にかかる発明は、透明電極を施したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、金属電極が直接蒸着により施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0037】請求項26にかかる発明は、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24または25記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0038】請求項27にかかる発明は、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金属電極側を絶縁物で覆った後に、材料端面を封止樹脂で封止し、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24、25または26記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0039】請求項28にかかる発明は、金属電極を覆う絶縁物がプラスチック絶縁物であり、封止樹脂がエポキシ樹脂であることを特長とする請求項27記載の発光型有機・無機複合材料である。

【0040】請求項29にかかる発明は、有機ポリマーと無機ポリマーの前駆体を混合し同時にポリマー化させ

ることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料の製造法である。

【0041】請求項30にかかる発明は、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させることで有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料の製造法である。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明の発光型有機・無機複合材
10 料は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有するまたは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有するまたは負電荷輸送剤を有するものであってもよい。

【0043】また、本発明の発光型有機・無機複合材料は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有するまたは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有するまたは正電荷輸送剤を有するものであってもよい。

【0044】さらに、本発明の発光型有機・無機複合材
20 料は、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有するまたは正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有するものであってもよい。

【0045】前記有機ポリマーまたは無機ポリマーが正電荷輸送能を有するとは、有機ポリマーまたは無機ポリマー自体が正電荷輸送能を有する(さらに正電荷輸送能を向上させるために正電荷輸送剤が加えられているものも含まれる)場合、および正電荷輸送能を有さない有機ポリマーまたは無機ポリマーに正電荷輸送剤を加えたために正電荷輸送能を有する場合を含む概念である。

【0046】前記有機ポリマーまたは無機ポリマーが負電荷輸送能を有する場合も同様である。

【0047】なお、電荷輸送能については、ホールドリフトモービリティで、 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である。また室温暗電導性で、 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 以上である。

【0048】前記有機ポリマーは、たとえばポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン等の導電性ポリマーの1種以上であってもよく、また、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、ポリヒドロキシメタクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタクリレート等のアクリ

リレート系ポリマーの1種以上であってもよい。導電性ポリマーの場合、それ自体が電荷輸送能を有し、アクリレート系ポリマーの場合、電荷輸送剤を加えることにより電荷輸送能を有するようになる。

【0049】また、前記無機ポリマーは、たとえばアルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の1種以上の金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であってもよい。

【0050】前記発光型有機・無機複合材料中における有機ポリマーと無機ポリマーとの比率はwt%で45:55~55:45が好ましく、最も好ましくは50:50である。

【0051】前記ポーラスな無機ポリマーの空孔部とは、無機ポリマーが形成する空孔率(空孔の体積比)が好ましくは50~65%のポーラスなものの空孔部のことであり、空孔の径は一般に10~20ナノメートルのものである。このような無機ポリマーは、たとえばゲル化の条件(pH5前後の酸性状態)で、室温から100℃程度の温度で、金属アルコキシドの加水分解と重縮合反応を起こさせて得ることができる。

【0052】前記正電荷輸送剤としては、たとえばTPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン)、 α -NPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(α -ナフチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン:4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、Cz-TPD(4,4'-ビス(9-カルバゾリル)-1,1'-ビフェニル)、PTCDA(3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド)、CuPc(銅フタロシアニン)、Zn TPP(亜鉛(II)5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン)、PO-TPD(4,4'-ビス(10-フェノキサジニル)ビフェニル)、PT-TPD(4,4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル)、DPBI(4,4'-(2,2-ジフェニルビニレン)-1,1'-ビフェニル)、DTVB(4,4'-(2,2-ジ-パラメチルフェニルビニレン)-1,1'-ビフェニル)、m-MT DATA(4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、HDRZ(4-ビフェニルアミノフェニル-ビフェニルヒドラゾン)、Ru(II)錯体(ルテニウム(II)錯体、たとえば2,2'-ビピリジルルテニウム錯体[Ru(bpy)₃]²⁺等)等の内の1種以上が用いられる。

【0053】なお、正電荷輸送剤の割合は、発光型有機・無機複合材料中15~40wt%、さらには25wt%程度が好ましい。

【0054】また、前記負電荷輸送剤としては、たとえばAIQ₃(トリス(8-ヒドロキシーキノリノ)アル

ミニウム)、BeQ₂(ビス(8-ヒドロキシーキノリノ)ベリリウム)、Zn(BOZ)₂(亜鉛-ビス-ベンゾキサゾール)、Zn(BTZ)₂(亜鉛-ビス-ベンゾチアゾール)、Eu(DBM)₃(Phen)(トリス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオノ)(モノフェナントロリン)ユーロピウム(III))、Butyl-PBD(2-ビフェニル-5-(パラ-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)、TAZ(1-フェニル-2-ビフェニル-5-パラ-tert-ブチルフェニル-1,3,4-トリアゾール)等の1種以上が用いられる。

【0055】なお、負電荷輸送剤の割合は、発光型有機・無機複合材料中15~40wt%、さらには25wt%程度が好ましい。

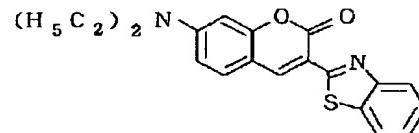
【0056】本発明における有機ポリマー部(有機ポリマー、電荷輸送剤など有機ポリマーを含んでいてもよい相、以下、有機部ともいう)及び無機ポリマー部(無機ポリマー、電荷輸送剤など無機ポリマーを含んでいてもよい相、以下、無機部ともいう)の少なくとも一方には、ドーパントとして蛍光発光性化合物あるいは分子(ドーパント発光剤)が含まれていてもよい。

【0057】前記蛍光発光性化合物あるいは分子(ドーパント発光剤)の濃度は材料全体に対して0.1~5wt%、さらには数wt%が望ましい。ドーパントの濃度はドーパントの蛍光量子効率が大きければ、低濃度で良く、蛍光量子効率が小さいと高濃度が必要になる。また、5%を超えるほどの高濃度になると、ドーパントが含まれている材料部の電荷輸送能が低下する傾向が生じやすくなる。すなわちドーパントとしては、蛍光の量子効率が高く、低濃度の添加ですむものが望ましい。蛍光発光性化合物あるいは分子は、電荷輸送剤の発光波長以外の発光を得たい場合に、得たい波長の光を発光させるために添加する。因ってドーパント発光剤は、必ずしも常に添加するわけではない。

【0058】前記蛍光発光性化合物あるいは分子としては、発光性色素、たとえばクマリン540(3-(2'-Benzothiazole)-7-N,N-diethylaminocoumarin、式:

【0059】

【化1】

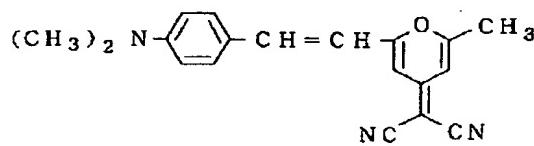


【0060】)、DCM1(4-Dicyanethylene-2-methoxy-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran、式:

【0061】

【化2】

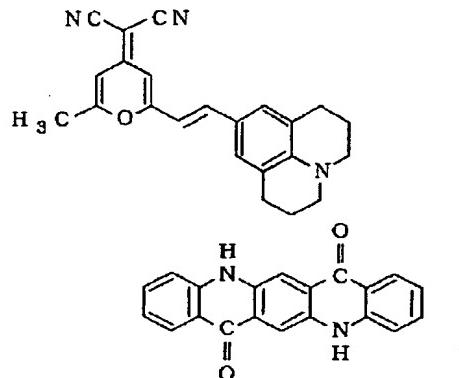
15



【0062】)、DCM2 (4-Dicyanethylene-2-methyloctahydroquinolizine[c, d]styryl)-4H-pyran、式：

【0063】

【化3】

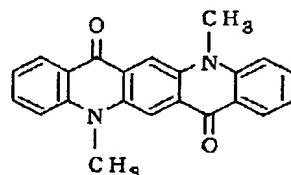
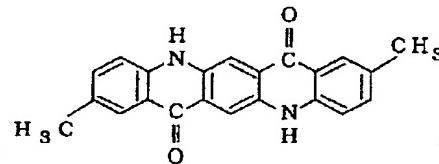
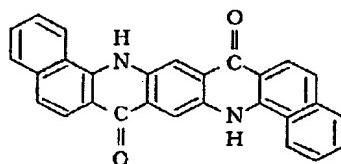
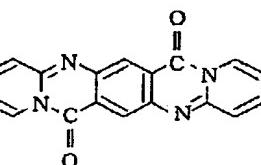


10

【0066】)、キナクリドン誘導体 (Quinacridone derivatives、式：

【0067】

【化5】



【0068】)等の1種以上があげられる。

【0069】前記有機ポリマーと無機ポリマーは、それぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させて製造したものであってもよく、また、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させたものであってもよい。それぞれに電荷輸送剤、蛍光発光性化合物あるいは分子などを加えておいてもよい。

【0070】製造された発光型有機・無機複合材料において、有機ポリマーと無機ポリマーとはナノメートルのオーダーで構造制御されていることが好ましい。

【0071】本発明の有機・無機複合材料は、一方の面が透明電極に接し、他方の面には金属電極が施されている。

【0072】前記透明電極は、仕事関数が大きな酸化インジウム錫 (ITO)、酸化錫 (SnO₂)、酸化インジウム (In_xO_y) 等の内から形成されていること

が好ましく、金属電極は、仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金等の内の少なくとも一つから形成されていることが好ましい。

【0073】透明電極や金属電極は、双方が直接蒸着により形成されていてもよく、透明電極を施したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、金属電極が直接蒸着により形成されていてもよい。

【0074】本発明の有機・無機複合材料と透明電極および金属電極とを接触させ、透明電極をアノード電極（陰極）とし、金属電極をカソード電極（陽極）とし、電界を印加することにより、本発明の複合材料は発光する。また、透明電極をアノード電極（陰極）とし、金属電極をカソード電極（陽極）とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金属電極側をプラスチック等の絶

40

50

縁物で覆った後に、材料端面をエポキシ樹脂等の封止樹脂で封止し、外部からの劣化因子となる不純物の侵入を防ぎ、長時間安定に電界を印加することにより発光させることができる。

【0075】本発明を、本発明の発光型有機・無機複合材料の模式図である図1にしたがって説明する。

【0076】本発明は、図1に示されるような、厚みが0.5～1.5ミクロン、さらには0.9～1.4ミクロン、たとえば1ミクロン程度で、現行の有機EL材料に比べて、発光性分子が充分の量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるようにした発光型有機・無機複合材料である。なお、図1において、3は透明電極、4は金属電極、5は発光型有機・無機複合材料、6は透明電極の透明カバー、7は金属電極のカバー、8は封止樹脂、9はリード線である。

【0077】本発明における無機ポリマーとしては、たとえばゾルゲル法によるポーラスな細孔の多い材料が用いられる。たとえばこの細孔部に有機ポリマーを含浸させることにより、本発明の発光型有機・無機複合材料が製造される。無機部と有機部との界面は密着した状態にある。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、ドーパント発光剤を必要に応じて入れることにより、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。電荷輸送剤の濃度は、正負の両電荷共に材料全体に対して15～40wt%、さらには25wt%程度が好ましい。なお、有機ポリマー部に正電荷輸送剤（負電荷輸送剤）が25wt%、無機ポリマー部に負電荷輸送剤（正電荷輸送剤）が25wt%含まれ、全体の50wt%を電荷輸送剤がしめることになるのが最も好ましい。

【0078】上記の有機・無機複合材料は常圧下で作製でき、超高真空条件を必要としない。よって、大面積の発光材料が作れる。また、発光時に熱の放逸も無機材料部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。

【0079】また、有機材料の柔軟性と無機材料の剛直性とを相乘的に合わせ持った加工性に優れた材料が得られる。

【0080】本発明の複合材料自身は、たとえば1ミクロン程度の厚みにされるが、その内部は図2（本発明の発光型有機・無機複合材料の内部構造と電荷の移動を表わす模式図、図中の1は有機ポリマー部、2は無機ポリマー部を示す）に示されるように、ナノメータオーダーで制御されているので、電荷再結合とそのエキシトンエネルギーによる発光性分子の励起を効率よく行うことができる。よって、印加電界も、従来の有機EL材料および無機EL材料に対して用いられてきた100万ボルト/cmより低くできる。さらに、電極から離れたところで、エキシトンにより発光性分子が励起されるので、発光性分子からの発光効率も大きくなる。また、本発明の

材料は1ミクロン程度の厚みにされるため、発光成分の分子数が多くなり、高輝度発光を余裕を持って行える。即ち、従来法のように高電圧を印加しなくとも、高輝度発光が行えるようになる。その結果駆動寿命も長くなる。

【0081】また、本発明の複合材料自身は1ミクロン程度の厚みであるために、ピンホールが生成しなくなり、電極間での導通が無くなり、発光輝度の面内の均一性が良くなると共に、電界発光素子としての寿命が長くなる。

【0082】本発明の有機・無機複合材料は、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが別々に無機部（無機ポリマー部）と有機部（有機ポリマー部）のどちらかに含まれている有機・無機複合材料であってもよく、無機部と有機部の少なくともどちらか一方に正電荷輸送剤と負電荷輸送剤の両方ともが含まれている有機・無機複合材料であってもよい。

【0083】正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが別々に無機部と有機部のどちらかに含まれている場合には、各電荷は有機・無機界面で再結合を行うまでは効率よく移動できる。それは、無機部と有機部とが共に、数ナノメータから数十ナノメータのサイズから成っているので、各電荷は途中でトラップされずに、効率よく有機・無機界面にまで到達するからである。有機・無機界面までの距離も各材料部は蛇行した、編み目構造であるので、界面までの距離もせいぜい百ナノメータ程度になる。そのために、各電荷は材料の厚み1ミクロン程度をも移動する必要は無く、有機部と無機部の材料界面に到達でき、無機部と有機部との界面でのみ効率よく再結合する。さらに、発光性分子のエキシトンによる励起にとって不利となる電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられる。さらに、無機部と有機部の接触界面は従来の平面構造でなく、曲面構造であるので、接触面積は広くなり、正電荷と負電荷との再結合の確率が一段と高くなり効率よくなる。

【0084】無機ポリマーあるいは有機ポリマーのどちらか一方に、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とを同時に含ませた場合も、材料の厚みが1ミクロン程度も有るために、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが同時に含まれたとしても、正負の各電荷は対向する別々の電極から注入されるために、両電荷は対向方向に移動して行き、両電極とは離れた所で再結合し、電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられ、エキシトンによる発光性分子を効率よく励起し、高効率な電界発光が達成される。発光性分子としては、電荷輸送剤自身がその役割を担う場合と、電荷輸送剤の発光波長以外の光を発光させたいときには、その波長を蛍光波長とする蛍光発光性化合物あるいは分子をドーパントとして添加する場合がある。因って、蛍光発光性化合物あるいは分子は必ずしも、添加されるわけではない。添加される場合には、種々の波長の発光が

可能となる。なお、有機部と無機部のどの部分も、蛇行しながら、それぞれ両電極と接している構造をしている。

【0085】各電極は有機・無機複合材料表面を研磨後に直接蒸着する。このため、本発明の有機・無機複合材料と透明電極と金属電極の両電極との接触が密になり、電荷注入効率が上がる。

【0086】本発明では、各電極は、図1、図2及び図3(本発明の発光型有機・無機複合材料の研磨後の表面状態の模式図)に示されるように、無機部と有機部の双方に接触させる。しかし、たとえば無機部に正電荷輸送剤が含まれており、有機部には、負電荷輸送剤が含まれている場合には、無機部には仕事関数の大きいITO電極のみから正電荷が注入される。また、有機部には仕事関数の小さな金属電極のみから負電荷が注入される。各電荷輸送剤が含まれる材料部が逆の場合には(無機部に負電荷輸送剤、有機部に正電荷輸送剤が含まれる場合)、無機部には金属電極からのみ、負電荷が注入される。有機部にはITO電極のみから正電荷が注入される。この様に、各電極は、選択的に正か負の電荷を無機部あるいは有機部に注入する。即ち、各材料部(有機部と無機部)はそこに含まれる電荷輸送剤の性質により、正電荷か負電荷のどちらかのみが選択的に注入される。また、無機部と有機部との比率、あるいは、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤の比率を最適に選び(電荷輸送剤の種類によりこの比率は変化するかも知れないが)、注入される正電荷と負電荷とのバランスを最適化させる。最適に選ぶのは、正電荷と負電荷の注入量が、できる限り等しくなるようにするためである。その結果、正電荷と負電荷との再結合とエキシトン形成が高効率化できる。また、電極から離れたところでホールとエレクトロンが再結合できるので、電極近傍でのエキシトンの失活を抑えられ、発光効率が増す。以上のようにして、高効率、高輝度、長寿命駆動、および大面積の電界発光材料を提供することができる。

【0087】なお、有機部にポリビニルカルバゾール(PVK)の様なホール輸送性のあるポリマーが含まれていても、アルミノキノリニウム(A1Q₃)の様な電子輸送剤をPVKに対して50wt%以上にまで含むようすれば、電子輸送を行わせることが可能になる。PVKにホール輸送剤を含ませれば、いよいよホール輸送能が増大する。

【0088】有機ポリマーか無機ポリマーかのどちらか一方に正負の両電荷輸送剤が含まれる場合には、ITO電極から正電荷が、対向電極である金属電極から負電荷が、それぞれ両電荷輸送剤を含む同一の材料部に注入される。しかし、これら両電荷は1ミクロン程度の厚みの材料内を対向して移動するため、電極面から離れた材料内部で両電荷が再結合し、エキシトンを生成し、発光性分子を効率よく励起し発光させる。

【0089】本発明の有機・無機複合材料では加工性の良さから表面研磨が行える。その結果、表面は無機部と有機部とが明確に区別されて存在する。即ち、密着した状態で分離している(図3)。そのために、透明電極と金属電極の両電極は、それぞれ選択的にホールとエレクトロンとを無機部と有機部とに注入することができる。厚みのコントロールもでき、表面の平滑性も得られる。その結果、電極材料が均一に密着され、電荷注入の効率が良くなる。

- 10 【0090】以上のように本発明の有機・無機複合材料では、電界印加により、効率よく正負の両電荷が注入され、それらは、また、効率よく再結合しエキシトンを形成し、そのエネルギーで発光性分子を励起し、電界発光が効率よく起こる。また、厚みも1ミクロン程度の薄さであるが、従来の有機EL材料よりも10倍厚く、ピンホールの生成が無く、発光輝度が材料面内で均一であり、駆動動作寿命を長くしてくれる。また、有機材料を含んでいるため、材料の加工性に優れ、無機材料を含んでいるために、材料の光学特性にも優れる。また、無機材料は発光時の発熱を放逸してくれるために、材料の駆動動作寿命が延びる。

【0091】

【実施例】つぎに、本発明を実施例にもとづいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0092】実施例1

- 無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS)10gと負電荷輸送剤A1Q₃1.5gとを2.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90℃、20時間)を行い、A1Q₃を含んだSiO₂の無機ガラス(直径が1.5cm)を得た。このガラスは15ナノメートルの空孔を有していた(窒素吸着実験と BET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は58%であった。このガラスを、ビニルカルバゾール3gと2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1mgおよび正電荷輸送剤TPD1.5gを含むテトラヒドロフラン(THF)溶液中に入れ、上記のSiO₂の無機ガラス中にビニルカルバゾールの重合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費された。その結果、上記のA1Q₃を含んだSiO₂の無機ガラス中に、TPDを含んだポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジウム錫(ITO)を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成し

た。ITOの表面抵抗が $20\Omega/\square$ になるようにした。次に、前記複合材料の他方の面に、AlとLiの合金($Al/Li = 10/1$)を 30nm の厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明アクリル板で覆い、Al/Li電極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Al/Li電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4に示されるような、印加電圧・発光輝度特性を示した。即ち、印加電圧 30V から約 $0.1\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が 70V で $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光、印加電圧が 100V で $2500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が 545nm で、発光波長半値幅が約 100nm の黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料への印加電圧を 70V に固定して、発光させ続けたところ、初期の $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が半減するのは、 5000 時間が経つからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が半減するのは良いものであっても 1000 時間程度である(参照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0093】実施例2

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS) 10g と正電荷輸送剤TPD 1.5g と 2.5g のエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH 5.0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90°C 、 20 時間)を行いTPDを含んだ SiO_2 の無機ガラス(直径が 15cm)を得た。このガラスは 14ナノメートル の空孔を有していた(窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は 5.9% であった。このガラスを、ビニルカルバゾール 3g と $2',2'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1mg および負電荷輸送剤 AlQ_3 を 1.5g を含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、上記の SiO_2 の無機ガラス中でビニルカルバゾールの重合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費された。その結果、上記のTPDを含んだ SiO_2 の無機ガラス中に、 AlQ_3 を含んだポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは 1.2マイクロメータ であり、バフ研磨等の研磨を行い、厚

みが 1.1マイクロメータ の光学特性が優れた有機・無機複合材料を得た。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジウム錫(ITO)を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成した。ITOの表面抵抗が $20\Omega/\square$ になるようにした。次に、前記複合材料の他方の面に、AlとLiの合金($Al/Li = 10/1$)を 30nm の厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明硝子板で覆い、Al/Li電極面を、ABS樹脂で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Al/Li電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧 28V から約 $0.1\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が 73V で $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光、印加電圧が 100V で $2300\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が 547nm で、発光波長半値幅が約 100nm の黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を 73V に固定して、発光させ続けたところ、初期の $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が半減するのは、 5000 時間が経つからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の $500\text{cd}/\text{m}^2$ の発光が半減するのは良いものであっても 1000 時間程度である(参照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0094】実施例3

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS) 10g と負電荷輸送剤 AlQ_3 を 1.5g と蛍光発光性分子(発光性色素) DCM2を 15mg と 2.5g のエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH 5.0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90°C 、 20 時間)を行い AlQ_3 と蛍光発光性分子DCM2を含んだ SiO_2 の無機ガラス(直径が 15cm)を得た。このガラスは 15ナノメートル の空孔を有していた(窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は 5.8% であった。このガラスを、ビニルカルバゾール 3g と $2',2'$ -アゾビスイソブチロニトリル 1mg および正電荷輸送剤TPD 1.5g を含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、上記の SiO_2 の無機ガラス中でビニルカルバゾールの重合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費された。その結果、上記のTPDを含んだ SiO_2 の無機ガラス中でビニルカルバゾールの重合を起こさせた。得られた有機・無機複合材料の厚みは 1.2マイクロメータ であり、バフ研磨等の研磨を行い、厚

果、上記のA₁Q₃とDCM2とを含んだSiO₂の無機ガラス中に、TPDを含んだポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジウム錫(ITO)を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成した。ITOの表面抵抗が20Ω/□になるようにした。次に、前記複合材料の他方の面に、AlとLiの合金(Al/Li=10/1)を30nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明アクリル板で覆い、Al/Li電極面を、ABS樹脂で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Al/Li電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧35ボルト(V)から約0.1cd/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が75Vで500cd/m²の発光、印加電圧が100Vで2000cd/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が630nmで、発光波長半値幅が約70nmの赤色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を75Vに固定して、発光させ続けたところ、初期の500cd/m²の発光が半減するのは、3000時間が経つてからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良いものであっても1000時間程度である(参照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0095】実施例4

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS)10gと負電荷輸送剤A₁Q₃を1.5gと正電荷輸送剤TPD1.5gとを2.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をテフロンシャーレ中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90℃、20時間)を行いA₁Q₃とTPDとを含んだSiO₂の無機ガラス(直径が15cm)を得た。このガラスは15ナノメートルの空孔を有していた(窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は58%であった。このガラスを、ビニルカルバゾール3gと2,2'-アゾビ

スイソブチロニトリル1mgおよび正電荷輸送剤TPD1.5gを含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、上記のSiO₂の無機ガラス中でビニルカルバゾールの重合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費された。その結果、上記のA₁Q₃とTPDとを含んだSiO₂の無機ガラス中に、TPDを含んだポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジウム錫(ITO)を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成した。ITOの表面抵抗が20Ω/□になるようにした。次に、前記複合材料の他方の面に、MgとAgの合金(Mg/Ag=9/1)を50nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明アクリル板で覆い、Mg/Ag電極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Mg/Ag電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧40ボルト(V)から約0.1cd/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が80Vで500cd/m²の発光、印加電圧が100Vで2300cd/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が540nmで、発光波長半値幅が約80nmの黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を80Vに固定して、発光させ続けたところ、初期の500cd/m²の発光が半減するのは、4000時間が経つてからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良いものであっても1000時間程度である(参照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0096】実施例5

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてメチルメタアクリレート(MMA)を用いる。テトラエトキシシラン(TEOS)10gと負電荷輸送剤A₁Q₃を1.5gと2.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をITO電極を蒸着させたガラス基板上に塗布し、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理(90℃、20時間)を行いA₁Q₃を含んだSiO₂の無機ガラス(直径が15cm)

を得た。このガラスは15ナノメートルの空孔を有していた(窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は58%であった。このガラスを、メチルメタアクリレート(MMA)2.8gと2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1mgおよび正電荷輸送剤TPD 1.5gを含むテトラヒドロフラン溶液に入れ、上記のSiO₂の無機ガラス中でMMAの重合を起こさせた。なお、前記THF溶液は全て消費された。その結果、上記のAlQ₃を含んだSiO₂の無機ガラス中に、TPDを含んだポリメチルメタアクリレート(PMMA)を有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメータであった。ITOガラス基板上の有機・無機複合材料をバフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料のITOガラス基板の反対面に、AlとLiの合金(Al/Li=10/1)を30nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のAl/Li電極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Al/Li電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧4.5ボルト(V)から約0.1cd/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が70Vで400cd/m²の発光、印加電圧が100Vで2000cd/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が545nmで、発光波長半値幅が約100nmの黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を70Vに固定して、発光させ続けたところ、初期の400cd/m²の発光が半減するのは、4000時間が経つてからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良いものであっても1000時間程度である(参照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0097】実施例6

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシシラン、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシシラン(TEOS)を10gとAlQ₃を1.5g、さらに、ビニルカルバゾール3gとα-NPDを1.5gと2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを1mgとを5gのエタノールと5gのテトラヒドロフラン混合溶液に溶かした。上記溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をテフロンシャー

レ中に入れ、加水分解・重縮合法によるTEOSのゲル化とビニルカルバゾールの重合を起こさせた。その結果、相溶性の関係でAlQ₃の大半と一部のα-NPDとを含んだSiO₂を無機ポリマー部とし、α-NPDの大半と一部のAlQ₃とを含んだポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部とする有機・無機複合材料(THFで有機部を溶出させたものは18ナノメートルの空孔を有しており(窒素吸着実験とBET法により測定)、空孔率は57%であった)を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジウム錫(ITO)を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成した。ITOの表面抵抗が20Ω/□になるようにした。次に、前記複合材料の他方の面に、AlとLiの合金(Al/Li=10/1)を30nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明硝子板で覆い、Al/Li電極面を、ポリプロピレン樹脂板で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Al/Li電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図4と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧4.5ボルト(V)から約0.1cd/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が70Vで400cd/m²の発光、印加電圧が100Vで2000cd/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が545nmで、発光波長半値幅が約100nmの黄緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を70Vに固定して、発光させ続けたところ、初期の400cd/m²の発光が半減するのは、4000時間が経つてからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良いものであっても1000時間程度である(参照文献:Hosokawa他、Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0098】実施例7

無機ポリマーの前駆体としてテトラエトキシジルコニア、有機ポリマーの前駆体としてビニルカルバゾールを用いる。テトラエトキシジルコニア(TEOZr)6gと負電荷輸送剤BeQ₂を1.5gとを3.5gのエタノールに溶かして溶液とし、該溶液に硝酸水溶液を加えてpH5.0に調製し、この液をテフロンシャー中に入れ、加水分解・重縮合法によりゲル化させて、熱処理

(100°C、20時間)を行いBeQ₂を含んだZrO₂の無機ガラス(直径が15cm)を得た。このガラスは13ナノメートルの空孔を有していた(窒素吸着実験とBET法により測定)。また、空孔率(空孔の体積比)は55%であった。このガラスを、ポリビニルカルバゾール3gと正電荷輸送剤m-MT DATA 1.9gを含むテトラヒドロフラン溶液中に入れ、テトラヒドロフランを蒸発除去した。その結果、上記のBeQ₂を含んだZrO₂の無機ガラス中に、m-MT DATAを含んだポリビニルカルバゾールを有機ポリマー部として含む有機・無機複合材料を得た。得られた有機・無機複合材料の厚みは1.3マイクロメータであり、バフ研磨等の研磨を行い、厚みが1.1マイクロメータの光学特性が優れた有機・無機複合材料が得られた。得られた複合材料の一面に、透明な導電性の酸化インジウム錫(ITO)を直流スパッター法で蒸着させ、アノード電極を形成した。ITOの表面抵抗が20Ω/□になるようにした。次に、前記複合材料の他方の面に、AlとLiの合金(Al/Li=10/1)を30nmの厚みで蒸着し、カソード電極を形成した。両電極に銅リード線を導電性ペーストで取り付けた。以上のようにして得られた複合材料のITO電極面を透明アクリル板で覆い、Al/Li電極面を、ABS樹脂で覆い、それらの全端面をエポキシ樹脂で封止した。この電極を取り付けた複合材料のITO電極をプラス電位に、Al/Li電極をマイナス電位に成るように、直流電圧を印加した。その結果、図(4)と類似の、電圧・発光特性を示した。即ち、印加電圧30ボルト(V)から約0.1cd/m²の発光が始まった。印加電圧を上げて行くに連れ、発光輝度は上昇し、印加電圧が78Vで450cd/m²の発光、印加電圧が100Vで2100cd/m²の発光が達成された。この発光は、発光波長中心が516nmで、発光波長半値幅が約80nmの緑色の発光である。発光波長特性は、印加電圧に因らず同一の特性を示す。次に、前記電極を取り付けた複合材料に印加電圧を78Vに固定して、発光させ続けたところ、初期の450cd/m²の発光が半減するのは、5500時間が経つてからであった。この様に、本実施例では、高輝度の発光が長時間に亘って持続し、各種面発光型表示機器等に利用できることが分かった。なお、現状の500cd/m²の発光が半減するのは良いものであっても1000時間程度である(参照文献:Hosokawa他, Synth. Met., 91, (1997) p. 3)。

【0099】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送能を有し、無機ポリマーは負電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、

厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起りにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。
 10 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。
 【0100】請求項2の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。
 20 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。
 【0101】請求項3の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。
 30 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。
 【0102】請求項4の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。
 40 その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乗的に合わせ持ち加工性に優れる。
 【0103】請求項5の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送能を有し、無機ポリマーは正電荷輸送能を有し、0.5~1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。

ので、安定に長時間効率よく発光させることができる。その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0102】請求項4の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーは負電荷輸送剤を有し、無機ポリマーは正電荷輸送剤を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0103】請求項5の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送能および負電荷輸送能の双方を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0104】請求項6の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとの両成分から成り、ポーラスな無機ポリマーの空孔部に有機ポリマーが含まれており、有機ポリマーと無機ポリマーの少なくとも一方が、正電荷輸送剤および負電荷輸送剤の双方を有し、0.5～1.5ミクロンの厚みを有することを特長とする発光型有機・無機複合材料であるため、厚みが1ミクロン程度で電圧印加時に劣化が起こりにくく、有機エレクトロルミネッセンス材料に比べて、発光分子が充分な量で存在し、高輝度発光を余裕を持って行えるエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。即ち、従来法では印加電圧を高めることにより高輝度発光を実現させていたが、本発明では、従来法のように高電圧を印加しなくとも高輝度発光を行えるようになる。また、発光時に出る熱の放逸も無機部で行えるので、安定に長時間効率よく発光させることができる。その結果、高輝度発光の駆動条件下でも材料の長寿命化が達成できる。また、無機ポリマーと有機ポリマーとの界面は密着した状態にあり、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。さらに有機ポリマーの柔軟性と無機ポリマーの剛直性とを相乘的に合わせ持ち加工性に優れる。

【0105】請求項7の発明によれば、正電荷輸送剤として、TPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(α -ナフチル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン: 4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、Cz-TPD (4, 4'-ビス(9-カルバゾリル)-1, 1'-ビフェニル)、PTCDA (3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド)、CuPc (銅フタロシアニン)、ZnTPP (亜鉛(II)5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン)、PO-TPD (4, 4'-ビス(10-フェノキサジニル)ビフェニル)、PT-TPD (4, 4'-ビス(10-フェノチアジニル)ビフェニル)、DPBI (4, 4'-(2, 2-ジフェニルビニレン)-1, 1'-ビフェニル)、DTVB (4, 4'-(2, 2-ジ-パラメチルフェニルビニレン)-1, 1'-ビフェニル)、m-MTDATA (4, 4', 4"-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、HDRZ (4-ビフェニルアミノフェニルビフェニルヒドラゾン)、Ru(II)錯体(ルテニウム(II)錯体)の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料における高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性をさらに改善することができる。

【0106】請求項8の発明によれば、負電荷輸送剤として、 A_1Q_3 (トリス (8-ヒドロキシーキノリノ) アルミニウム)、 B_2Q_2 (ビス (8-ヒドロキシーキノリノ) ベリリウム)、 $Zn(BOZ)_2$ (亜鉛-ビス-ベンゾキサゾール)、 $Zn(BTZ)_2$ (亜鉛-ビス-ベンゾチアゾール)、 $Eu(DBM)_3$ ($Phen$ (トリス (1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオノ) (モノフェナントロリン) ユーロピウム (II I))、 $Butyl-PBD$ (2-ビフェニル-5-(パラ-ter-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)、 TAZ (1-フェニル-2-ビフェニル-5-パラ-ter-ブチルフェニル-1, 3, 4-トリアゾール) の内の少なくとも一つを用いることを特長とする請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項2、4または6記載の発光型有機・無機複合材料における高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性をさらに改善することができる。

【0107】請求項9の発明によれば、蛍光発光性化合物あるいは分子を、ドーパントとして、有機ポリマー部及び無機ポリマー部の少なくとも一方に含むことを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性をさらに改善することができる。すなわち、電荷輸送剤の発光波長以外の光を発光させるときには、発光性分子として、発光させたい波長を蛍光波長とする蛍光発光性化合物あるいは分子をドーパントとして添加することができ、種々の波長の光を発光する発光材料を提供することができる。

【0108】請求項10の発明によれば、蛍光発光性化合物あるいは分子が発光性色素であることを特長とする請求項9記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項9の発光型有機・無機複合材料における高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性をさらに改善することができる。

【0109】請求項11の発明によれば、発光性色素がクマリン540、DCM1、DCM2、ルブレン、キナクリドン誘導体の内の少なくとも一つであることを特長とする請求項10記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項10の発光型有機・無機複合材料における高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料の特性をさらに改善することができる。

【0110】請求項12の発明によれば、有機ポリマーが導電性ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における有機部がPVKの様な正電荷輸送能のあるポリマーであっても、アルミニ

キノリニウム (A_1Q_3) の様な負電荷輸送剤をPVKに対して50wt%以上にまで含むようすれば、負電荷輸送が行われることが可能になり、PVKに正電荷輸送剤を含ませれば、いよいよ正電荷輸送能が増大する。

【0111】請求項13の発明によれば、導電性ポリマーとして、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルフェロセン、ポリビニルピラゾリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェンの内の少なくとも一つの導電性ポリマーを用いることを特長とする

10 請求項12記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項12記載の発光型有機・無機複合材料における負電荷輸送能や正電荷輸送能をさらに改善することができる。

【0112】請求項14の発明によれば、有機ポリマーがアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合型材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における透明性が高くなり、光の透過性を改善することができる。

20 【0113】請求項15の発明によれば、アクリレート系ポリマーが、ポリメタアクリレート、ポリアルキルメタアクリレート、ポリヒドロキシメタアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタアクリレートの内の少なくとも一つのアクリレート系ポリマーであることを特長とする請求項14記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項14記載の発光型有機・無機複合材料における特性をさらに改善することができる。

【0114】請求項16の発明によれば、無機ポリマーが金属アルコキシドを前駆体とし、加水分解・重縮合反応させた高分子であることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料におけるポーラスな細孔の多い無機部を常圧下で超高真空条件を必要としないで容易に製造することができる。この結果、大面積の発光型有機・無機複合材料を作ることができる。

【0115】請求項17の発明によれば、金属アルコキシドが、アルコキシシラン、アルコキシチタン、アルコキシジルコニアの内の少なくとも一つの金属アルコキシドであることを特長とする請求項16記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項16記載の発光型有機・無機複合材料におけるポーラスな細孔の多い無機部をさらに容易に製造することができる。

【0116】請求項18の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとして、それぞれの前駆体を混合し同時にポリマー化させた有機ポリマーと無機ポリマーとを用いることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料におけるポーラスな細孔の多い無機部を常圧下で

超高真空条件を必要としないで容易に製造することができ、かつ、無機部と有機部との界面が密着した状態のものにすることができる。この結果、大面積の発光型有機・無機複合材料を作ることができる。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、発光剤を入れることにより、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。

【0117】請求項19の発明によれば、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における無機部と有機部との界面を密着した状態にすることができる。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、発光剤を入れることにより、高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。

【0118】請求項20の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーとがナノメートルのオーダーで構造制御されることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料において生成したホールとエレクトロンとが途中でトラップされずに、効率よく有機・無機界面にまで到達することができる。界面までの距離も各材料部は蛇行した、編み目構造であるので、有機・無機界面までの距離もせいぜい百ナノメータ程度になる。のために、材料の厚み1ミクロン程度を移動する必要はなく、有機部と無機部の界面に到達することができ、無機部と有機部との界面でのみ効率よく再結合する。さらに、発光性分子のエキシトンによる励起にとって不利となる電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられる。さらに、無機部と有機部の接触界面は従来の平面構造でなく、曲面構造であるので、接触面積は広くなり、正電荷と負電荷との再結合の確率が一段と効率よくなる。電荷再結合とそのエキシトンエネルギーによる発光性分子の励起を効率よく行えるので、印加電界は、従来の無機エレクトロルミネッセンス材料及び有機エレクトロルミネッセンス材料に用いられている印加電界100万ボルト/cm以下にすることができる。さらに、電極から離れたところで、発光性分子が励起されるので、発光分子からの発光効率も大きくなる。正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが別々に無機部と有機部のどちらかに含まれている場合には、各電荷は有機・無機界面で再結合を行うまでは効率よく移動することができる。また、厚みが1ミクロン程度もあるために、無機ポリマーあるいは有機ポリマーのどちらか一方にのみ、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤とが同時に含まれたとしても、正負の各電荷は対向する別々の電極から注入されるために、両電荷は対向方向に輸送されて

いき、両電極とは離れた所で再結合し、電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられ、エキシトンによる発光性分子を効率よく励起し、高効率な電界発光が達成される。なお、有機部と無機部のどの部分も、蛇行しながら、それぞれ両電極と接している。

【0119】請求項21の発明によれば、一方の面が透明電極に接し、他方の面に金属電極が施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、透明電極側から発光した光を外部に取り出すことができる。また、透明電極と金属電極の両電極は、図1、図2及び図3に示されるように、無機部と有機部の双方が接触しており、それぞれ選択的にホールとエレクトロンとを無機部と有機部とに注入することができる。また、有機・無機複合材料であるため加工性が良く表面研磨を行える。その結果、表面は無機部と有機部とが明確に区別できる。即ち、密着した状態で分離している(図3)。厚みのコントロールもでき、表面の平滑性も得られる。その結果、電極材料が均一に密着され、電荷注入の効率が良くなる。無機部に正電荷輸送剤が含まれている場合には、無機部には仕事関数の大きな透明電極のみから正電荷が注入される。有機部には負電荷輸送剤含まれることになるので、有機部には仕事関数の小さな金属電極のみから負電荷が注入される。各電荷輸送剤が含まれる材料部が逆の場合には(無機部に負電荷輸送剤、有機部に正電荷輸送剤が含まれる場合)、無機部には金属電極からのみ、負電荷が注入される。有機部には透明電極のみから正電荷が注入される。この様に、各電極は、選択的に正か負の電荷を無機部あるいは有機部に注入する。即ち、各材料部(有機部と無機部)は、そこに含まれる電荷輸送剤の性質により、正電荷か負電荷のどちらかのみが選択的に注入される。有機ポリマーか無機ポリマーのどちらか一方に、正負の両電荷輸送剤が含まれる場合には、透明電極から正電荷が、対向電極である金属電極から負電荷が、それぞれ両電荷輸送剤を含む同一の材料部に注入される。しかし、これら両電荷は1ミクロン程度の厚みの材料内を対向して移動するため、電極面から離れた材料内部で両電荷が再結合し、エキシトンを生成し、発光性分子を効率よく励起し発光させる。電極から離れたところでホールとエレクトロンが再結合できるので、電極近傍でのエキシトンの失活が抑えられ、発光効率が増す。無機部と有機部との比率、あるいは、正電荷輸送剤と負電荷輸送剤との比率を最適にすれば、注入される正電荷と負電荷とのバランスを最適化でき、エキシトンの生成効率と発光性分子の励起確率と発光効率を上げることができる。ただし、電荷輸送剤の種類によりこの比率は一般には変化する。

【0120】請求項22の発明によれば、透明電極が、仕事関数が大きな酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫(SnO₂)、酸化インジウム(InO_x)の内から形成されていることを特長とする請求項21記載の発

光型有機・無機複合材料であるため、請求項21記載の発光型有機・無機複合材料におけるホールとエレクトロンとの選択的な注入がさらに改善される。

【0121】請求項23の発明によれば、金属電極が、仕事関数が小さなアルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウムマグネシウム合金、マグネシウム、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金の内の少なくとも一つから形成されていることを特長とする請求項21記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項21記載の発光型有機・無機複合材料におけるホールとエレクトロンとの選択的な注入がさらに改善される。

【0122】請求項24の発明によれば、透明電極と金属電極の双方が直接蒸着により形成されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における有機・無機複合材料と透明電極および金属電極の両電極との接触をより密にすことができ、電荷注入効率を上げることができる。

【0123】請求項25の発明によれば、透明電極を施したガラス基板上で有機・無機複合材料を作製した後、金属電極が直接蒸着により施されている請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における有機・無機複合材料と透明電極および金属電極の両電極との接触をより密にすことができ、電荷注入効率を上げることができる。

【0124】請求項26の発明によれば、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24または25記載の発光型有機・無機複合材料であるため、仕事関数の大きな透明電極よりホールが効率よく材料中に注入され、仕事関数の小さい金属電極よりエレクトロンが効率よく材料中に注入され、請求項21、24または25記載の発光型有機・無機複合材料における電荷注入効率をさらに改善することができる。

【0125】請求項27の発明によれば、透明電極をアノード電極(陰極)とし、金属電極をカソード電極(陽極)とし、それぞれにリード線を取り付けた後に、透明電極側を透明のガラスあるいはプラスチックで覆い、金属電極側を絶縁物で覆った後に、材料端面を封止樹脂で封止し、電界を印加することにより発光することを特長とする請求項21、24、25または26記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項21、24、25または26記載の発光型有機・無機複合材料における使用環境中の酸素及び水分等の、電界発光材料を劣化させる要因との接触を避けることができ、駆動寿命の長寿命化を達成することができる。

【0126】請求項28の発明によれば、金属電極を覆う絶縁物がプラスチック絶縁物であり、封止樹脂がエポキシ樹脂であることを特長とする請求項27記載の発光型有機・無機複合材料であるため、請求項27記載の発光型有機・無機複合材料における使用環境中の酸素及び水分等の電界発光材料を劣化させる要因との接触を避けることができ、駆動寿命の長寿命化をより一層達成することができる。

【0127】請求項29の発明によれば、有機ポリマーと無機ポリマーの前駆体を混合し同時にポリマー化させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料の製造法であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における無機部と有機部との界面が密着した状態のものを常圧下で超高真空条件を必要としないで製造することができる。このため大面積の発光型有機・無機複合材料を作ることができる。

【0128】請求項30の発明によれば、無機ポリマーを作製した後にその空孔内に有機ポリマーを含浸させる方法で有機ポリマーと無機ポリマーとを混在させることを特長とする請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料の製造法であるため、請求項1、2、3、4、5または6記載の発光型有機・無機複合材料における無機部と有機部との界面が密着した状態のものを常圧下で超高真空条件を必要としないで製造することができる。この様な、有機・無機複合材料に電荷輸送剤、発光剤を入れて高輝度・高効率・長寿命のエレクトロルミネッセンス材料を提供することができる。また、本発明の有機・無機複合材料は大面積の発光型有機・無機複合材料を作ることができる。

【0129】以上のように、本発明の発光型有機・無機複合材料は、1ミクロン程度の厚みであるために、従来の有機EL材料よりも10倍程度厚く、ピンホールが生成しなくなり、電極間での導通が無くなり、発光輝度の面内の均一性が良くなると共に、電界発光素子としての寿命が長くなる。また、電界印加により、効率よく正負の両電荷が注入され、それらは、また、効率よく再結合しエキシトンを形成し、そのエネルギーで発光性分子を励起し、電界発光が効率よく起こる。また、有機ポリマ一部を含んでいるため、複合材料の加工性に優れ、無機ポリマ一部を含んでいるために、材料の剛直性のみならず材料の光学特性にも優れる。また、無機ポリマ一部は発光時の発熱を放逸してくれるために、材料の駆動動作寿命が延びる。また、レーザ発振の可能性も示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の発光型有機・無機複合材料の模式図である。

【図2】 本発明の発光型有機・無機複合材料の内部構造と電荷の移動を表わす模式図である。

【図3】 本発明の発光型有機・無機複合材料の研磨後の表面状態の模式図である。

【図4】 実施例1の印加電圧と発光輝度との関係を表わす特性図である。

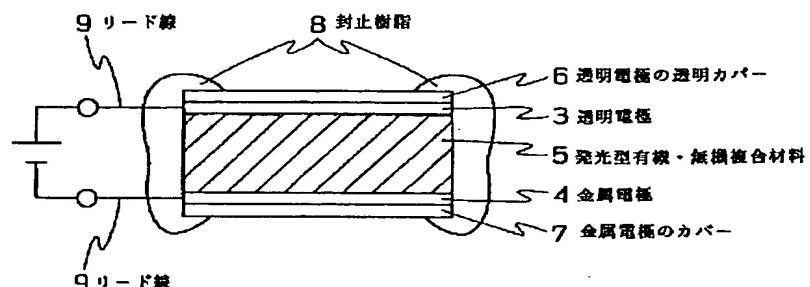
【図5】 有機電界発光材料の発光機構の基本原理を表わす模式図である。

【図6】 従来の有機電界発光材料の模式図である。

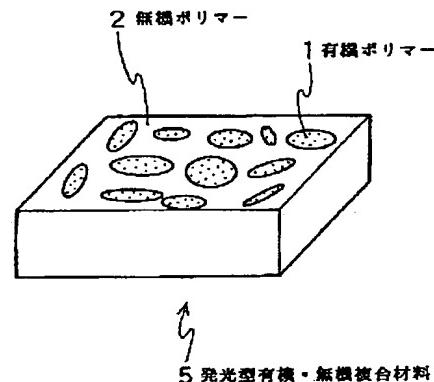
【符号の説明】

- 1 有機ポリマー、2 無機ポリマー、3 透明電極、4 金属電極、5 発光型有機・無機複合材料、6 透明電極の透明カバー、7 金属電極のカバー、8 封止樹脂、9 リード線、10 有機電界発光材料、11 正電荷輸送層、12 負電荷輸送層、a 発光性分子からの発光、b エキシトン。

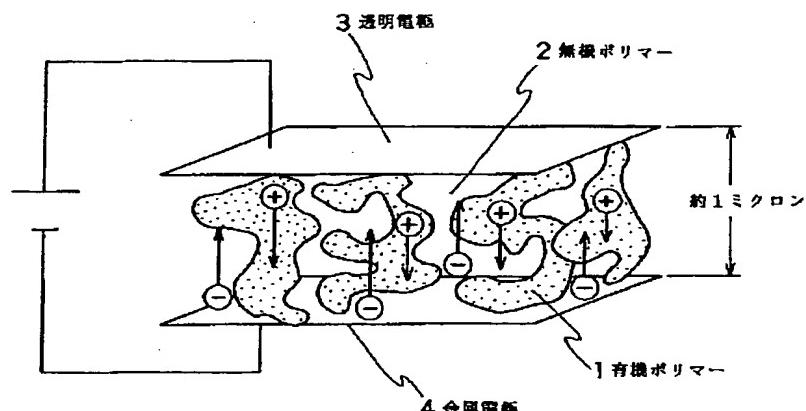
【図1】



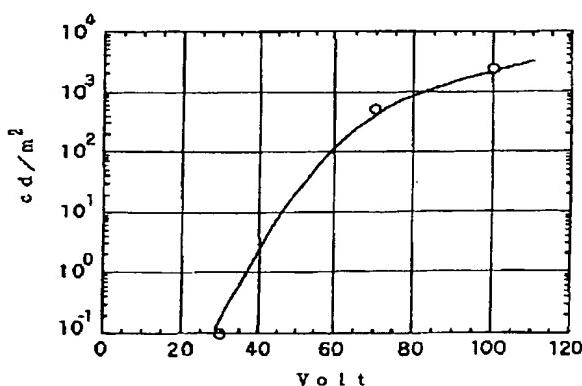
【図3】



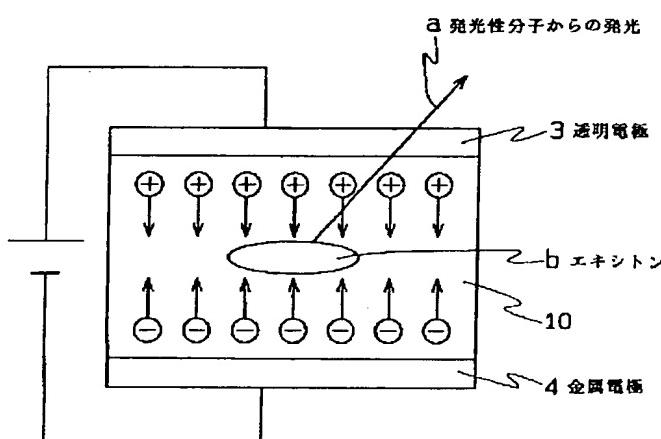
【図2】



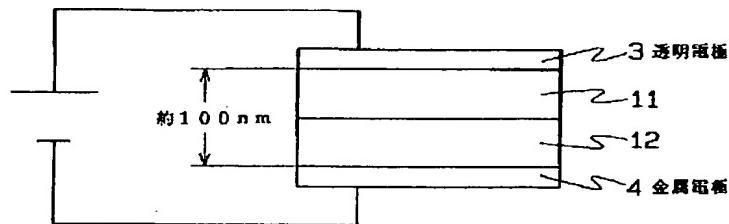
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号 F I テーマコード (参考)
C O 8 L 65/00 C O 8 L 65/00

F ターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB18 BB01
BB02 CB01 DA00 DB03 EB05
FA01 FA03
4J002 BC01W BG06W BG07W BJ00W
CE00W CN01W CP05X CQ03X
EC077 EJ016 EL097 EL136
EN076 EN086 ER006 ET006
EU026 EU167 EV327 FD11W
FD206 FD207 GQ00